

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12656

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 291/00	MRB		C 0 8 F 291/00	MRB
2/22	MBP		2/22	MBP
2/44	MCS		2/44	MCS
C 0 9 D 5/02	PPU		C 0 9 D 5/02	PPU

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-163589	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月29日	(72) 発明者	吉富 英明 山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	今村 雅之 山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂エマルジョン及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】耐水性、耐透水性、密着性に優れ、且つ、耐薬品性、耐候性を合わせ持つエマルジョンを提供すること及びその製造方法を提供することにある。

【構成】塩化ビニル30～80重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上20～70重量%よりなる重合体粒子であって、該重合体粒子が内部(コア)と外層部(シェル)を有し、塩化ビニルと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比が、該コアでは90:10～50:50であり、該シェルでは0:100～40:60とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル30～80重量%及び1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル20～70重量%よりなる重合体粒子であって、該重合体粒子が内部(コア)と外層部(シェル)を有し、塩化ビニルと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比が、該コアでは90:10～50:50であり、該シェルでは0:100～40:60であることを特徴とする重合体粒子。

【請求項2】コアが25～95重量%、シェルが5～75重量%である請求項1記載の重合体粒子。

【請求項3】(イ)塩化ビニル50～90重量%及び1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～50重量%の混合単量体を乳化重合し、次いで(ロ)塩化ビニル0～55重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上45～100重量%の混合単量体であってかつ塩化ビニルの含有量が混合単量体(イ)より少ない混合単量体を乳化重合することを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂エマルジョン及びその製造方法に関する。より詳細には、造膜性、耐水性、透水性、密着性に優れた各種塗装用の塩化ビニル系樹脂エマルジョン及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニルを主体とする合成樹脂エマルジョンは、塗料に使用され、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性等に優れ且つ、機械的強度が高い塗膜が得られるという利点を有している。しかしながら、塩化ビニル系樹脂エマルジョンの塗料から得られる塗膜は、ガラス転位温度(以下「Tg」と言う。)が高く耐熱性は高いが、造膜温度が高く、その被膜の柔軟性は劣るという欠点があった。これらの不都合を改善する方法として古くから塩化ビニル樹脂を他の重合性単量体と共重合させることが開示されている。例えば、特開昭49-112990号公報、特開昭51-74081号公報では、アクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル系単量体との共重合が、特開昭60-15471号公報では、アクリル酸エステルのような不飽和モノカルボン酸のエステルの単量体との共重合が開示されている。

【0003】しかし最近、塗料に対してより高度な信頼性が要求されている。例えば、セメント、モルタル等を原料とする無機系建材塗料、セメント/木材複合系建材用塗料、各種塗料の下塗り塗料等においては、特に、耐水性、透水性、密着性といった特性が重視されているにも拘らず未だ十分にその目的に応じられない現状にある。

【0004】このような現状から、最近エマルジョン粒子内部の共重合体成分の構造設計に着目した技術が開示されている。例えば、特開平3-140306号公報では、アクリル系単量体を主体とした成分でコア/シェル構造を構成する提案がなされている。また、特開平4-45102号公報ではコアのTgをシェルより低くし造膜性を改良することが開示している。しかしながら、得られる塗膜の耐水性、透水性、密着性は十分ではなく、むしろ低下する傾向にある。

【0005】一方、コアが相対的にシェルより堅いまたはTgの高い材料からなる構成の開示もなされている。また、特開昭63-22812号公報では多段重合にてシェルがコアより柔らかい塗料用のエマルジョンが開示されている。特開平5-117344号公報も同様にシェルがコアより柔らかい構成で低い温度での造膜性を容易にした技術が開示されている。しかし、造膜性と耐ブロッキング性、密着性の向上があるが、透水性は未だ十分ではない。

【0006】その他、特開平5-179092号公報ではコア/シェル構造ではなく、多相構造を内在するエマルジョンが提案されているが、耐水性、透水性はやはり十分ではない。

【0007】これまでは、上記エマルジョン系水性塗料では透水性が改善できないと考えられており、従来技術でのコア/シェル構造設計も主としてガラス転位温度の限定に留まり、本質的な耐水性機能を具備した塩化ビニル樹脂の粒子設計という視点からの技術開示はない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事実に鑑みなされたものであって、その目的とするところは耐水性、耐透水性、密着性に優れ、且つ、従来の塩化ビニル系樹脂エマルジョンが具備する耐薬品性、耐候性を合わせ持つエマルジョンを提供すること及びその製造方法を提供することにある。これによりセメント、モルタル等を原料とする無機系建材塗料、セメント/木材複合系建材用塗料、各種塗装の下塗り塗料に好ましいエマルジョンが提供できる。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、特に耐水性、耐透水性、密着性に優れた塗膜を形成し得る塗料用塩化ビニル系樹脂エマルジョンを開発すべく鋭意研究を重ねた末、実用的に満足しうる望ましいエマルジョンを見い出すと共に、そのエマルジョンの製造方法においても容易に実施しうるものとした。

【0010】本発明の重合体粒子は、塩化ビニル30～80重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上20～70重量%よりなる重合体粒子であって、該重合体粒子が内部(コア)と外層部(シェル)を有し、塩化ビニルと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比が、該コアでは90:10～5

【0016】本発明の重合体粒子は、多段または逐次添 50

【0021】上記乳化重合では、界面活性剤が使用され、そのような界面活性剤としては、通常乳化重合において使用されるものが使用でき、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル等のスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類等からなるアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のエーテル系界面活性剤、グリセリン脂肪酸部分エステル、ソルビタン脂肪酸部分エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル等のエステル系界面活性剤等からなる非イオン性界面活性剤が挙

げられる。

【0022】上記乳化重合では、各種の物質を重合段階のあらゆる段階で混合あるいは添加することは、本発明の主旨を逸脱しない範囲で実施してよい。例えば、溶剤、可塑剤、増粘剤、pH調整剤、分散剤、湿潤剤、泡消剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凍結防止剤、レベリング剤等が使用できる。上記添加剤は、重合反応開始前もしくは重合反応中に添加してもよく、また、重合完了後でもよい。

【0023】本発明の重合体粒子は、重合後分離してあるいは分離せずにエマルジョンとして塗料の主成分とすることができる。

【0024】本発明の2の重合体粒子は、コアが25～95重量%、シェルが5～75重量%からなる重合体粒子である。

【0025】上記重合体粒子は、コアが少なくなると、コア/シェル構造としての必要な機能を発揮できず、特にコアに含まれる(メタ)アクリル酸アルキルエステルの連続層の形成が妨げられて、透水性が著しく損なわれるので、多くなるとシェルが少なすぎて、透水性は満足しうが、造膜性や密着性が十分でなくなるためコア25～95重量%、シェルが5～75重量%に限定される。

【0026】上記コアの塩化ビニルの含有量は、少なくなると透水性が悪化し、多くなるとコアとシェル間の密着性が低下し、得られる塗膜強度等が低下するので、塩化ビニル30～80重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上20～70重量%よりなる重合体粒子であって、該重合体粒子が内部(コア)と外層部(シェル)を有し、塩化ビニルと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比が、該コアでは90:10～50:50であり、該シェルでは0:100～40:60である。より好ましくは、70:30～45:55である。該シェルに塩化ビニルが含有されない場合であっても、対応するコアが粒子形状を保持するものであれば、同様の効果が得られる。

【0027】上記シェルの塩化ビニルの含有量は、少なくなるとシェル力学強度が低下するため、多くなると造膜性が低下するための、重量比は0:100～40:60である。塩化ビニルを含有しなくともよいが、好ましくは10:90～40:60である。

【0028】本発明の2で用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルは本発明で用いられると同様のものが用いられる。

【0029】本発明の2において、多段または逐次添加乳化重合は本発明で用いられると同様の方法である。

【0030】本発明の2の重合体粒子は重合後分離してあるいは分離せずにエマルジョンとして塗料の主成分とすることができる。

【0031】本発明の3は、(イ)塩化ビニル50～90重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1

種または2種以上10～50重量%の混合単量体を乳化重合し、次いで(ロ)塩化ビニル0～55重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上45～100重量%の混合単量体であってかつ塩化ビニルの含有量が混合単量体(イ)より少ない混合単量体を乳化重合する。

【0032】上記塩化ビニル50～90重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上10～50重量%の混合単量体(イ)を、乳化重合(以下「コアの乳化重合」と言う。)しコアを生成し、塩化ビニル0～55重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上45～100重量%の混合単量体であってかつ塩化ビニルの含有量が混合単量体(イ)より少ない混合単量体(ロ)を乳化重合(以下「シェルの乳化重合」と言う。)し上記コア上にシェルを形成し、エマルジョンが製造される。

【0033】上記コアの乳化重合は、予め混合単量体(イ)を別の重合槽により重合して脱水し、重合体粒子を分離し、別の反応槽に投入し、混合単量体(ロ)を上記重合体粒子上で新たに乳化重合反応を開始しても良い。

【0034】また、複数の重合槽を連続的に設置し多段(マルチステージ)重合をおこなってもよい。逐次添加しないしは半連続的フィード重合でもよいが、傾斜形粒子を形成するのによく利用されるパワーフィード重合でもよい。これらの技術は古くから知られており、例えば、特公昭51-46555号公報にその例が示されている。

【0035】上記乳化重合に用いられる、重合開始剤、分散剤、その他の添加剤は本発明と同様の物が使用できる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。尚、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0037】(実施例1)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入した。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(以下「添加タンクA」と言う。)に、塩化ビニル1.8kg、アクリル酸n-ブチル0.9kg、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(HLB=17)54g、水1.5kgを乳化して、乳化液(以下「モノマー乳化液A」と言う。)を作成した。

【0038】また、別の攪拌器付きステンレス製重合器(以下「添加タンクB」と言う。)では、アクリル酸n-ブチル0.9kg、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(HLB=19)18g、水0.7kgを乳化して乳化液(以下「モノマー乳化液B」という。)を作成した。

【0039】重合操作は以下の通り行った。重合器内温

を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Aを連続的に3時間掛けて重合器中に滴下した。この時、重合中の器内圧は、 $4.2 \text{ kg/cm}^2$  (G) (「G」は大気圧を $0 \text{ kg/cm}^2$ とした時の圧力である。)であった。滴下終了後、器内圧が急激に低下し、1時間後に $0.5 \text{ kg/cm}^2$  (G)となったところで、モノマー乳化液Bの滴下を開始した。モノマー乳化液Bの滴下は3時間掛けて連続的に行った。この時、重合中に内圧降下を続け $0 \text{ kg/cm}^2$  (G)となった。滴下終了後さらに1時間、重合を継続した後、冷却し重合を停止した。

【0040】(比較例1)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入した。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクC)に、塩化ビニルモノマー1.8kg、アクリル酸n-ブチル1.8kg、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(HLB=17)72g、水2.2kgを乳化して、乳化液(モノマー乳化液C)を作成する。

【0041】重合操作としては、重合器内を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Cを連続的に6時間掛けて重合器中に滴下した。この時の重合器内圧は、 $3.7 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、器内圧が $0 \text{ kg/cm}^2$  (G)となった後、さらに1時間、重合を継続した後、冷却し重合を停止した。

【0042】(実施例2)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入した。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクD)に、塩化ビニルモノマー0.72kg、アクリル酸n-ブチル0.72kg、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム22g、水0.88kgを乳化して、乳化液(モノマー乳化液D)を作成する。

【0043】また、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクE)では、塩化ビニルモノマー0.36kg、アクリル酸2-エチルヘキシル1.8kg、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム32g、水1.32kgを乳化して乳化液(モノマー乳化液E)を作成した。

【0044】重合操作は以下の通り行った。重合内温を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Dを連続的に3時間掛けて重合器中に滴下した。この時、重合中の器内圧は、 $3.5 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、器内圧が急激に低下し、1時間後に $0.5 \text{ kg/cm}^2$

(G)となったところで、モノマー乳化液Eの滴下を開始した。モノマー乳化液Eの滴下は3時間掛けて連続的に行った。この時、重合器内圧は $2.2 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、内圧が $0 \text{ kg/cm}^2$

(G)となった後さらに1時間、重合を継続した後、冷

却し重合を停止した。

【0045】(比較例2)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入した。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクF)に、塩化ビニルモノマー1.08kg、アクリル酸n-ブチル0.72kg、アクリル酸2-エチルヘキシル1.8kg、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム27g、水2.2kgを乳化して、乳化液(モノマー乳化液F)を作成する。重合操作としては、重合器内を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Fを連続的に6時間掛けて重合器中に滴下した。この時の重合器内圧は、 $2.4 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、器内圧が $0 \text{ kg/cm}^2$  (G)となった後、さらに1時間、重合を継続した後、冷却し重合を停止した。

【0046】(実施例3)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入した。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクG)に、塩化ビニルモノマー1.8kg、アクリル酸2-エチルヘキシル0.36kg、ラウリル硫酸ナトリウム43g、水1.32kgを乳化して、乳化液(モノマー乳化液G)を作成する。また、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクH)では、塩化ビニルモノマー0.36kg、アクリル酸イソノニル1.08kg、ラウリル硫酸ナトリウム29g、水0.88kgを乳化して乳化液(モノマー乳化液J)を作成した。

【0047】重合操作は以下の通り行った。重合内温を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Gを連続的に3時間掛けて重合器中に滴下した。この時、重合中の器内圧は、 $5.3 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、器内圧が急激に低下し、1時間後に $0.5 \text{ kg/cm}^2$

(G)となったところで、モノマー乳化液Jの滴下を開始した。モノマー乳化液Jの滴下は3時間掛けて連続的に行った。この時の重合中の器内圧は $2.5 \text{ kg/cm}^2$  (G)であった。滴下終了後、器内圧が $0 \text{ kg/cm}^2$  (G)となった後、さらに1時間、重合を継続した後、冷却し重合を停止した。

【0048】(比較例3)内容積が10リッターの攪拌機付きステンレス製重合器に、水2.2kg、過硫酸カリウム7.2g、炭酸水素ナトリウム19gを投入する。一方、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクK)に、塩化ビニルモノマー0.91kg、アクリル酸2-エチルヘキシル1.25kg、ラウリル硫酸ナトリウム43g、水1.32kgを乳化して、乳化液(モノマー乳化液K)を作成する。

【0049】また、別の攪拌器付きステンレス製重合器(添加タンクL)では、塩化ビニルモノマー1.27kg、アクリル酸イソノニル0.17kg、ラウリル硫酸

ナトリウム29g、水0.88Kgを乳化して乳化液（モノマー乳化液L）を作成した。

【0050】重合操作としては、重合器内を70℃に昇温した後、モノマー乳化液Kを連続的に3時間掛けて重合器中に滴下した。この時の重合器内圧は、3.2Kg/cm<sup>2</sup>（G）であった。滴下終了後、器内圧が急速に低下し、1時間後に0.5kg/cm<sup>2</sup>（G）となったところで、モノマー乳化液Lの滴下を開始した。モノマー乳化液Lの滴下は3時間掛けて連続的に行った。この時の重合中の器内圧は6.7Kg/cm<sup>2</sup>（G）であった。滴下終了後、器内圧が0kg/cm<sup>2</sup>（G）となった後、さらに1時間、重合を継続した後、冷却し重合を停止した。

【0051】（試験片の作製）実施例及び比較例で得られた各々のエマルジョンを、刷毛塗りにて乾燥後の塗膜の厚さが300μmとなるようにセメントモルタル木材複合板（三井木材社製、商品名：センチュリーボードF）に塗布し、23℃、12時間以上乾燥し、試験片とした。得られた塗膜の性能評価を次の通り実施して、その結果を表1に示した。

\*20

		単位	実施例			比較例		
			1	2	3	1	2	3
重合体粒子	塩化ビニル	重量%	50	30	60	50	30	60
	（メタ）アクリル酸エステル	重量%	50	70	40	50	70	40
コア	比	重量%	75	40	60	100	100	41
	塩化ビニル	重量部	50	20	50	50	30	31
	（メタ）アクリル酸エステル	重量部	n-BA 25	n-BA 20	2-EHA 10	n-BA 50	n-BA 20	2-EHA 10
	（メタ）アクリル酸エステル	重量部					2-EHA 50	
シェル	比	重量%	25	60	40			59
	塩化ビニル	重量部	0	10	10			29
	（メタ）アクリル酸エステル	重量部	n-BA 25	2-EHA 50	イソノル 30			イソノル 30
透水性		ml/日	0.05	0.09	0.06	0.12	0.14	0.12
密着性			○	○	○	×	×	△
最低造膜温度		℃	8	-15	8	19	-2	16

「比」は、コアとシェルとの重量%を表す。  
「n-BA」：アクリル酸n-ブチル  
「2-EHA」：アクリル酸2-エチルヘキシル  
「イソノル」：アクリル酸イソノニル

#### 【0056】

【発明の効果】塩化ビニル系樹脂エマルジョンにおいて、塩化ビニルと（メタ）アクリル酸エステルの共重合体を、その粒子構造においてコア/シェル構造を設計したので、これにより、共重合体が連続層となり、よって

#### \*【0052】（塗膜の性能評価）

1. 透水性：JIS A 6910に準拠して、20℃、60±2%RHにおいて測定した。塗膜面に受け口75mmφのロートを逆さまに載置し、ロート受け口の接触面をシリコンシーラントで水密にシールし、ロートの脚部より水を注ぎ、脚部を満たす。この状態で24時間放置し、塗膜に吸収された水の量を測定した。

【0053】2. 密着性：JIS K 5400に準拠し、塗膜の4mm幅基盤目試験を行い、◎：剥離なし、○：コーナ一部に若干の剥がれがある他は剥離なし、△：20～50%剥離、X：50%を超える剥離あり、の4段階の評価を行った。尚、試験に使用した剥離用テープは、セキスイセロハンテープC252（商品名）を用いた。

#### 【0054】3. 最低造膜温度

理化学工業社製の「最低造膜温度測定機」SKLH-1を用いて測定した。

#### 【0055】

#### 【表1】

エマルジョンを使用した塗料等において耐薬品性、耐透水性が良好で、且つ、造膜性が良好な性能が得られた。これによりセメント、モルタル等を原料とする無機系建材塗料、セメント/木材複合系建材用塗料、各種塗装の下塗塗料に好ましいエマルジョンが提供できる。